

**Невежин Станислав Владимирович**

**СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ СОСТАВА ПРОВОЛОК ДЛЯ ДУГОВОЙ  
МЕТАЛЛИЗАЦИИ ЖАРОСТОЙКИХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ  
НЕЙРОСЕТЕВОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ**

05.02.10 – Сварка, родственные процессы и технологии

**Автореферат**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Екатеринбург 2014

Работа выполнена на кафедре технологии сварочного производства ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»

Научный руководитель: доктор технических наук, профессор  
**Коробов Юрий Станиславович**

Официальные оппоненты: **Гельчинский Борис Рафаилович**  
доктор физико-математических наук,  
ФГБУН Институт металлургии УрО РАН,  
заведующий лабораторией порошковых,  
композиционных и наноматериалов

**Михайлицын Сергей Васильевич**  
кандидат технических наук,  
ФГБОУ ВПО «Магнитогорский государственный  
технический университет им. Г.И. Носова»,  
доцент кафедры «Машины и технологии  
обработки давлением»

Ведущая организация: **ФГБОУ ВПО «Пермский национальный  
исследовательский политехнический университет»**

Защита состоится «23» декабря 2014 года в 12:00 ч на заседании диссертационного совета Д 212.285.10 на базе ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина» по адресу: 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира 19, ауд. М-323.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», <http://dissovet.science.urfu.ru/news2/>

Автореферат разослан «30» октября 2014 года

Ученый секретарь  
диссертационного совета  
доктор технических наук, профессор

Е.Ю. Раскатов

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы исследования.** В различных отраслях промышленности есть потребность в защите узлов оборудования от высокотемпературной коррозии, эффективно удовлетворить которую можно при нанесении защитных покрытий методами газотермического напыления. В частности в современной энергетике актуальны проблемы коррозии поверхностей нагрева котлов тепловых электростанций, таких как трубы топочных экранов и пароперегревателей, эксплуатирующихся при температурах до 700°C и контактирующих с агрессивными фракциями летучей золы, движущимися с высокой скоростью в дымовых газах.

Специфика узлов, подверженных высокотемпературной коррозии, а именно сложная форма, большие габариты и масса, высокие ежедневные убытки от ремонтных простоев, определяют необходимость проведения работ в монтажных условиях в минимальные сроки и по приемлемой стоимости. Выполнение этих требований возможно при напылении жаростойких покрытий из экономнолегированных порошковых проволок (ПП) с помощью производительного мобильного оборудования дуговой металлизации (ДМ).

Анализом свойств материалов для напыления и покрытий из них занимались Г.В. Бобров, Ю.С. Борисов, В.В. Кудинов, В.И. Похмурский, W. Tillmann, B. Wielage и др.

Однако в настоящее время в России отсутствуют проволоки для металлизации покрытий с необходимой жаростойкостью. Анализ проведенных ранее исследований показал, что применяемые проволоки не удовлетворяют потребителей по критерию «цена - качество». В них или избыточное содержание легирующих элементов, приводящее к увеличению стоимости нанесения покрытия, или недостаточное, что приводит к снижению жаростойкости покрытия.

Сложность разработки ПП обусловлена особенностями процесса ДМ, где большое количество входных параметров (таких как состав проволоки, особенности ее плавления и взаимодействия расплавленного металла с газами атмосферы) влияет на изменение выходных параметров (таких как химический состав покрытия и его свойства) в сравнении с исходным металлом. Для изучения этих взаимосвязей удобно использовать такой инструмент, как нейросетевое моделирование (НСМ), позволяющее прогнозировать химический состав покрытия и его свойства на основе статистической обработки имеющихся экспериментальных данных.

**Целью работы** являлась разработка ПП оптимального состава по критерию, отражающему максимальную жаростойкость наносимых покрытий на основе НСМ процесса окисления компонентов ПП при ДМ, технологии их изготовления и применения при нанесении жаростойких покрытий.

Для достижения намеченной цели в процессе выполнения работы решались следующие задачи:

- разработать НСМ процесса окисления покрытия при его напылении из ПП методом ДМ и оценить адекватность ее применения для прогнозирования химического состава и степени окисления ДМ-покрытий.
- установить закономерности влияния режимов ДМ и состава ПП на степень окисления получаемых покрытий и произвести их оптимизацию по критерию, отражающему максимальную жаростойкость покрытий.
- исследовать зависимость физико-механических и служебных свойств ДМ-покрытий из ПП от степени их окисления.
- разработать технологию изготовления ПП и базовую технологию нанесения из них жаростойких ДМ-покрытий на узлы энергетического оборудования, работающего в условиях коррозии при высоких температурах и воздействии агрессивных сред.

### Методы исследования

В исследовании использованы расчеты по разработанной НСМ, оптимизация полученных результатов расчетов и экспериментальные исследования покрытий. Расчеты по НСМ и оптимизация выполнены в пакете STATISTICA 6.1, экспериментальные

исследования включали элементный анализ, сканирующую электронную микроскопию, рентгеноструктурный фазовый анализ, рентгеновский волнодисперсионный и энергодисперсионный микроанализ, гидростатическое взвешивание, механические испытания по определению адгезионной прочности и термогравиметрический анализ покрытий.

#### **Научная новизна работы**

- разработана НСМ процесса окисления металла ПП при их распылении ДМ, которая позволила обеспечить адекватность прогноза химического состава и степени окисления ДМ-покрытий в характерном диапазоне легирования ПП для нанесения жаростойких покрытий;
- на основе НСМ по критерию минимального окисления покрытия при напылении оптимизирована система легирования ПП типа Fe-Cr-Al-Si-Ti-Y и технологические параметры процесса ДМ;
- установлена зависимость физико-механических и служебных свойств ДМ-покрытий из усовершенствованных ПП, а именно, адгезионной прочности, пористости, жаростойкости, от их степени окисления.

#### **Практическая значимость работы**

На основе созданной НСМ разработан программный комплекс, позволяющий оптимизировать состав ДМ-покрытий из порошковых проволок по критерию минимальной степени окисления. С применением указанного программного комплекса разработана система легирования ПП, металлизационные покрытия из которой имеют жаростойкость одного уровня с аустенитными сталями, такими как 12Х18Н12Т и 20Х23Н18 и на порядок выше в сравнении с феррито-перлитными и мартенситно-ферритными сталями, такими как 12Х1МФ и 1Х12В2МФ, широко используемыми в котлостроении. Пористость покрытий из разработанной ПП сопоставима, а адгезионная прочность покрытий выше, чем у покрытий из порошковых проволок аналогичного назначения. На состав ПП, разработанной на основе проведенных исследований, подана заявка на патент России от 19.01.2012 номер 2012101882, по которой получено положительное решение, разработана технология ее изготовления и технические условия, устанавливающие требования, которым должна удовлетворять ПП и наносимые из нее ДМ-покрытия. Применительно к характерным узлам ТЭС, работающим в условиях высокотемпературной коррозии, разработана технология нанесения покрытий из указанной ПП, по которой изготовлены опытные детали, проходящие в настоящее время испытания.

#### **Основные положения, выносимые на защиту:**

- НСМ процесса окисления металла ПП при их распылении ДМ, позволяющая прогнозировать состав и свойства покрытий, напыленных из ПП в зависимости от исходного состава проволоки и параметров процесса напыления;
- результаты исследования и анализа зависимости физико-механических и служебных свойств ДМ-покрытий из ПП от степени их окисления;
- методика изготовления ПП, обеспечивающая получение необходимого химического состава напыленного покрытия при использовании различных шихтовых материалов.

#### **Степень достоверности и апробация результатов**

Степень достоверности результатов моделирования подтверждается достаточной для цели исследования точностью расчетов в сопоставлении с экспериментальными данными по изучению структуры и свойств покрытий, полученными при использовании поверенного современного аналитического оборудования и методик в аттестованных лабораториях.

Основные результаты исследования были доложены и обсуждены на региональных, всероссийских и международных конференциях по вопросам сварки и родственных технологий: 9, 11, 12 конференции в рамках специализированной выставки «Сварка. Контроль и диагностика» (Екатеринбург, 2009, 2011, 2012); 14 Международной конференции «Технологии упрочнения, нанесения покрытий и ремонта: теория и практика» (Санкт-

Петербург, 2012); XIII Международной уральской школы-семинара молодых ученых-металловедов (Екатеринбург, 2012); XXV International Conference on Surface Modification Technologies (Sweden, 2011); International Thermal Spray Conference & Exposition (USA, 2012); 5<sup>th</sup> International Conference on Thermal Process Modeling and Computer Simulation (USA, 2014).

**Публикации.** По теме диссертации опубликовано 9 работ, в том числе 5 публикаций в журналах, рекомендованных ВАК, 1 индексируемая в системе Web of Science.

**Структура и объем работы.** Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, выводов по каждой главе и общих выводов по работе, библиографического списка из наименований и приложения. Работа изложена на 127 страницах печатного текста, включает 23 рисунка, 27 таблиц.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность выбранной темы диссертации, сформулированы ее цель и основные задачи, приведены научная новизна, практическая значимость работы и вопросы, выносимые на защиту.

В **первой главе** рассмотрены вопросы высокотемпературной коррозии. Установлено, что для широкого круга жаропрочных материалов, применяемых, в частности, при изготовлении поверхностей нагрева котлов тепловых электростанций, требуется защита от высокотемпературной коррозии при температурах до 700°C.

Рассмотрены существующие материалы и методы защиты от коррозии, выявлено, что по критерию «цена-качество» предпочтительным для этой цели является использование композиционных материалов «жаропрочная основа-жаростойкое покрытие». В качестве жаростойких эффективны материалы экономной системы легирования Fe-Cr-Al-Ti-Si-Y. Наиболее дешевым и производительным способом получения покрытия является ДМ.

Показано, что при разработке экономнолегированных материалов для нанесения жаростойких покрытий целесообразно применение НСМ с последующей оптимизацией результатов расчетов по критерию, отражающему максимальную жаростойкость.

Для реализации указанных экономнолегированных материалов в виде ПП, отличающихся высоким коэффициентом заполнения и варьируемым составом доступных шихтовых материалов, обоснована необходимость разработки технологических основ производства и применения при нанесении жаростойких покрытий.

Во **второй главе** для оптимизации состава проволок и режимов металлизации с целью получения качественных жаростойких покрытий решали задачу НСМ процесса окисления ПП при их распылении ДМ.

Объектами моделирования выбирали сплошные проволоки марки X15Ю5 по ГОСТ 10994 базовой системы легирования Fe-Cr-Al и ПП, с различным содержанием кремния, титана и иттрия. В качестве способа нанесения покрытий рассматривали процессы ДМ и активированной дуговой металлизации (АДМ). В отличие от типовой ДМ при АДМ в качестве транспортирующего газа применяют не сжатый воздух, а продукты сгорания пропано-воздушной смеси. Аппарат также применяли для ДМ при использовании только воздуха в качестве транспортирующего газа.

В качестве метода исследования использовали моделирование на основе нейронных сетей. При получении исходных данных для обучения нейронной сети использовали базовую модель, разработанную Бороненковым В.Н. и Коробовым Ю.С. и позволяющую описать процесс поступления кислорода в распыляемый металл при ДМ, в том числе для сплошных проволок типа фехралей. В целом допущения, начальные и граничные условия были аналогичны базовой модели.

Дополнительно менялись тепловые поля на торце электрода в случае использования ПП. По результатам расчета среднemasсовой температуры по сечению изучаемых ПП, с помощью модели нагрева ПП при ДМ, разработанной Коробовым Ю.С. и Шумяковым В.И., температура стальной оболочки толщиной 0,5 мм ПП с диаметром 2 мм составила 2425 К,

шихты - 1300 К. С учетом коэффициента заполнения ПП в 30%, приняли среднемассовую температуру на торце ПП 2100 К, в зоне горения дуги 2500 К.

Для изучаемого набора компонентов исходных ПП в модель поступления кислорода в распыляемый металл при ДМ дополнительно внесли следующие изменения. Взаимодействие металла и шлака на границе раздела описывалось комплексом реакций окисления примесей с общим реагентом  $FeO$ :

$$[C]' + (FeO)' = [Fe]' + CO \quad \lg(K_1) = -5152/T + 4,8 \quad (1)$$

$$(FeO)' = [Fe]' + [O]' \quad \lg(K_2) = -6320/T + 2,734 \quad (2)$$

$$\frac{2}{3}[Cr]' + (FeO)' = [Fe]' + \frac{1}{3}(Cr_2O_3)' \quad \lg(K_3) = 5800/T - 3,1 \quad (3)$$

$$\frac{2}{3}[Al]' + (FeO)' = [Fe]' + \frac{1}{3}(Al_2O_3)' \quad \lg(K_4) = 16816/T - 3,016 \quad (4)$$

$$\frac{1}{2}[Ti]' + (FeO)' = [Fe]' + \frac{1}{2}(TiO_2)' \quad \lg(K_5) = 63569/T - 10,36 \quad (5)$$

$$\frac{1}{2}[Si]' + (FeO)' = [Fe]' + \frac{1}{2}(SiO_2)' \quad \lg(K_6) = 7825/T - 3,06 \quad (6)$$

$$\frac{1}{3}(Y_2S_3)' + (FeO)' = [Fe]' + [S]' + \frac{1}{3}(Y_2O_3)' \quad \lg(K_7) = -19307/T + 7,186 \quad (7)$$

Диффузионный поток компонентов равен диффузионному потоку  $FeO$ :

$$I_{FeO} - I_C - I_O - \frac{3}{2}I_{Cr} - \frac{3}{2}I_{Al} - 2I_{Ti} - 2I_{Si} - 3I_S = 0 \quad (8)$$

$$\begin{aligned} & I_{FeO}^{\Pi} \left( 1 - \frac{x}{(FeO)'} \right) - I_C^{\Pi} \left( 1 - \frac{1}{K_1[C]x} \right) - I_O^{\Pi} \left( \frac{K_2x}{[O]} - 1 \right) - \\ & - \frac{3}{2}I_{[Cr]}^{\Pi} \left[ 1 + b_{Cr} \frac{I_{[Cr]}^{\Pi}}{4 \cdot I_{(Cr_2O_3)}^{\Pi}} - \sqrt{\left( 1 + b_{Cr} \frac{I_{[Cr]}^{\Pi}}{4 \cdot I_{(Cr_2O_3)}^{\Pi}} \right)^2 - 1 + b_{Cr}} \right] - \\ & - \frac{3}{2}I_{[Al]}^{\Pi} \left[ 1 + b_{Al} \frac{I_{[Al]}^{\Pi}}{4 \cdot I_{(Al_2O_3)}^{\Pi}} - \sqrt{\left( 1 + b_{Al} \frac{I_{[Al]}^{\Pi}}{4 \cdot I_{(Al_2O_3)}^{\Pi}} \right)^2 - 1 + b_{Al}} \right] - 2 \frac{x^2 K_5^2 [Ti] - (TiO_2)}{x^2 K_5^2 [Ti] / I_{Ti}^{\Pi} + (TiO_2) / I_{TiO_2}^{\Pi}} - \\ & - 2 \frac{x^2 K_6^2 [Si] - (SiO_2)}{x^2 K_6^2 [Si] / I_{Si}^{\Pi} + (SiO_2) / I_{SiO_2}^{\Pi}} - 3I_{[S]}^{\Pi} \left[ 1 + b_S \frac{I_{[S]}^{\Pi}}{4 \cdot I_{(S)}^{\Pi}} - \sqrt{\left( 1 + b_S \frac{I_{[S]}^{\Pi}}{4 \cdot I_{(S)}^{\Pi}} \right)^2 - 1 + b_S} \right] \end{aligned} \quad (9)$$

$$\text{где } x = \frac{(FeO)'}{[Fe]'}, b_{Cr} = \frac{(Cr_2O_3)'}{K_3^3 \cdot x^3 \cdot [Cr]^2}, b_{Al} = \frac{(Al_2O_3)'}{K_4^3 \cdot x^3 \cdot [Al]^2}, b_S = \frac{(S)'}{K_6^3 \cdot x^3 \cdot [S]^2}.$$

После определения  $x$  из уравнения (9) и, соответственно, диффузионных потоков на границе металл - шлак рассчитывали содержание оксидов и элементов в капле после процессов на шаге во фронтальной части, при различных значениях доли поверхности, свободной от шлака  $L=0,2-0,5$ . Общее количество кислорода  $m_O$ , поступившего в каплю  $i$ -ой фракции, определяли как сумму кислорода, растворенного в жидком металле и находящегося в шлаке:

$$m_O = m_{Me} \frac{[O]}{100} + m_{ш} \left( \frac{(FeO)M_O}{100M_{FeO}} + \dots + \frac{(Y_2O_3)M_O}{100M_{Y_2O_3}} \right) \quad (10)$$

Степень окисления частиц в данной фракции  $r_i$  составит:

$$r_i = (m_O \cdot 100) (m_{Me} + m_{ш})^{-1} \quad (11)$$

Общая степень окисления  $R$  суммировали согласно распределению капель по массовой доле:

$$R = \left( \sum (r_i \cdot dm_i) \right) \cdot 100, \quad (12)$$

Распределение частиц по фракциям и массовым долям принято согласно результатам гранулометрического анализа.

Оценка достоверности результатов расчетов для дополненной базовой модели производилась путем измерения содержания кислорода в ДМ-покрытиях из ПП методом восстановительного плавления в токе инертного газа с помощью анализатора ON-900. Проведенные измерения показали, что погрешность расчета по модели составляет не более 16%. При сравнении опытных и расчетных данных (Таблица 1), видно, что в случае АДМ исследуемых ПП расчетные значения попадают в интервал опытных данных для доли поверхности капли, свободной от шлака  $L = 0,2-0,3$ . Далее в расчетах по модели принято, что  $L = 0,25$ .

Таблица 1 – Сравнение расчетных и опытных данных по степени окисления покрытий для разной доли поверхности капли, свободной от шлака

Степень окисления $R$ , % *	ПП X15Ю5СТ	ПП X15Ю5СТ2И
Расчетные данные при $L = 0,2-0,3$	2,42-3,22	2,00-2,65
Расчетные данные при $L = 0,4-0,5$	4,13-5,07	3,39-4,15
Опытные данные	2,70	2,23

\*При давлении пропана 0,40 МПа и мощности дуги 8 кВт

В качестве инструмента обработки данных, получаемых в результате расчета степени окисления, было использовано НСМ, позволяющее произвести согласование технологических параметров процесса напыления и материала для нанесения покрытий с требуемыми свойствами, на основе идентификации нелинейных зависимостей между указанными параметрами.

Входные параметры модели приняты на основе исходных данных. Они были разделены на две группы: параметры напыления и параметры напыляемого материала. Параметры напыления включали мощность  $N$ , кВт; давление пропана  $P_{сзн8}$ , МПа в случае АДМ, (при ДМ давление пропана принимали равным нулю, учитывается только давление воздуха). Параметры напыляемого материала включали тип проволоки, сплошная или порошковая; содержание легирующих элементов в проволоке, мас. %. Выходные параметры модели - это параметры покрытия: содержание легирующих элементов в покрытии, мас. % и степень его окисления  $R$ , %.

В качестве фиксированных параметров напыления приняты рабочая дистанция 100 мм, скорость перемещения пистолета относительно напыляемой поверхности 0,1 м/с и толщина антикоррозионных покрытий 400 мкм по условию обеспечения их адгезионной прочности и газонепроницаемости; напыляемого материала - содержание хрома и алюминия 15,5 и 5,5 мас.% в сплошной проволоке, 17,5 и 6,0 мас.% в ПП с учетом окисления распыляемого металла, для выявления влияния кремния, титана и иттрия на свойства покрытий, а также их диаметр 2 мм. Процесс обучения проводили для различных возможных моделей нейронных сетей (линейной, многослойного персептрона, радиальной базисной и обобщенно-регрессионной), для персептрона оно производилось методом обратного распространения.

Выбор нейросетевой модели осуществлялся по критерию наименьшей ошибки сети на выборке данных. Выбранная нейронная сеть - трехслойный персептрон с 12-ю нейронами на первом скрытом слое (Рисунок 1).

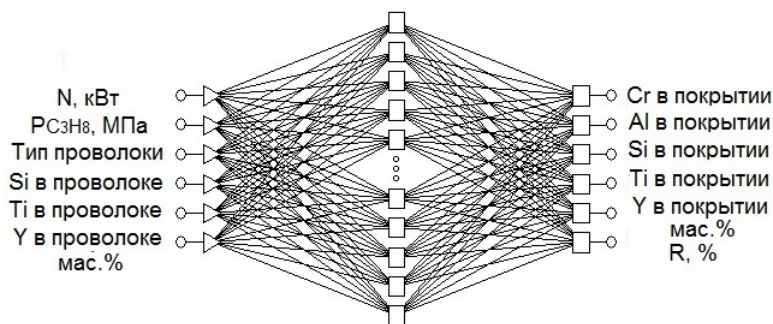


Рисунок 1 – Описание взаимосвязей входных и выходных параметров с помощью нейронной сети

Построенная нейронная сеть использовалась для оценки степени окисления покрытия и содержания в нем легирующих элементов при напылении в зависимости от технологических параметров металлизации и параметров напыляемой проволоки.

Отклики нейронной сети показывают, что для сплошных проволок с переходом от ДМ к АДМ происходит снижению степени окисления покрытия, рис. 2. Расчеты для сплошных проволок типа Fe-Cr-Al подтверждают данные для низкоуглеродистых проволок, согласно которым основное поступление кислорода при ДМ, 85-95 %, происходит в зоне горения дуги, что обусловлено высокими значениями коэффициента массопереноса в газе и металле и большой удельной поверхностью металла.

Согласно откликам нейронной сети при АДМ сплошных проволок с увеличением мощности дуги происходит увеличение степени окисления покрытия (Рисунок 2). С увеличением мощности дуги возрастает удельная энергия, расходуемая на плавление, перегрев и испарение металла сплошных проволок. Это приводит к повышению температуры расплавленного металла, увеличению растворимости в нем кислорода и, соответственно, степени окисления металлизационного покрытия.

Отклики нейронной сети показывают, что для АДМ ПП с увеличением мощности дуги происходит увеличение степени окисления покрытия (Рисунок 3). Увеличение мощности дуги, в случае ПП с высоким коэффициентом заполнения, приводит к повышению скорости плавления электро- и теплопроводной оболочки, в результате чего шихта проволоки подвергается действию высокоскоростного газового потока и выдувается в нерасплавленном виде из зоны горения дуги. Неполное расплавление шихты приводит к увеличению степени окисления металлизационного покрытия за счет неполного протекания реакций раскисления. Кроме того, при АДМ ПП X15Ю5СТ и сплошной проволоки X15Ю5 схожей системы легирования на одинаковых режимах степень окисления покрытия ниже в случае использования ПП (Рисунок 2 и 3), что обусловлено меньшей температурой металла на ее торце.

Отклики нейронной сети показывают, что при АДМ ПП с иттрием по сравнению с АДМ ПП без иттрия на одинаковых режимах напыления происходит снижении степени окисления покрытия (Рисунок 3). Высокое сродство иттрия к кислороду приводит к уменьшению растворимости последнего в расплавленном металле и к снижению степени окисления металлизационного покрытия.



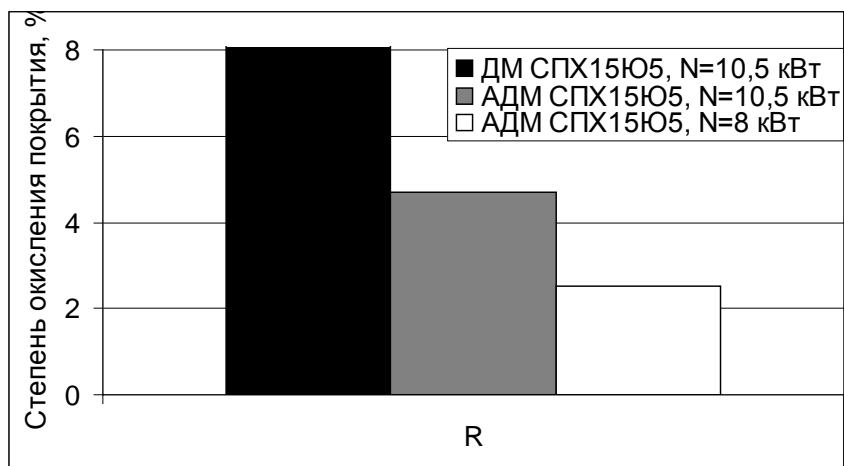


Рисунок 2 – Степень окисления покрытий из сплошной проволоки

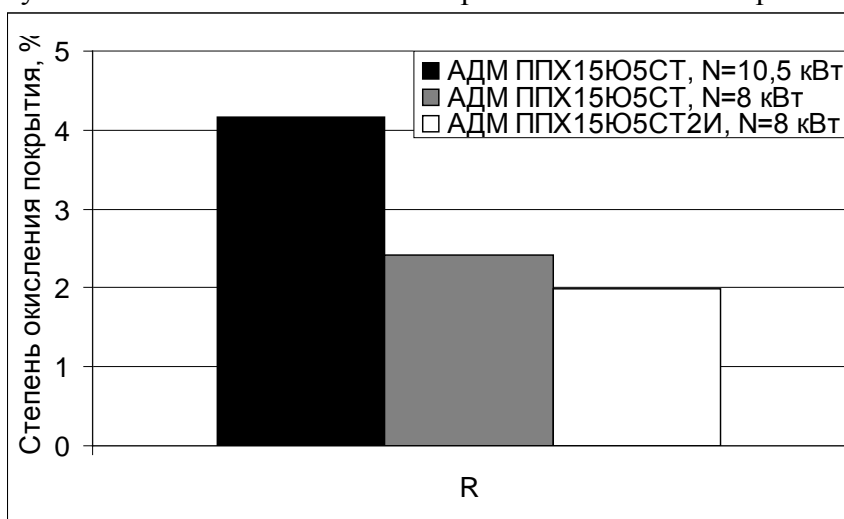


Рисунок 3 – Степень окисления покрытий из порошковых проволок

Количественные различия в параметрах АДМ-покрытия из разработанной ПП Х15Ю5СТ2И и стандартной сплошной проволоки Х15Ю5 проявляются при оценке содержания в нем легирующих элементов, обуславливающих жаростойкость металлизационных покрытий. При АДМ ПП Х15Ю5СТ2И содержание хрома и алюминия в покрытии выше по сравнению с АДМ сплошной проволоки Х15Ю5 на 35 и 31% (Рисунок 4), а содержание кремния и титана в покрытии выше по сравнению с АДМ сплошной проволоки Х15Ю5 на 62 и 85% (Рисунок 5).

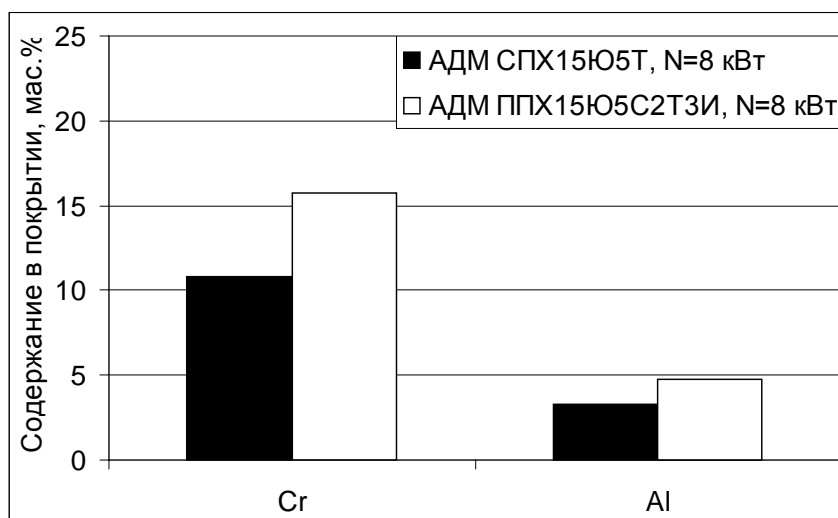


Рисунок 4 – Содержание хрома и алюминия в покрытиях из сплошной и порошковой проволоки

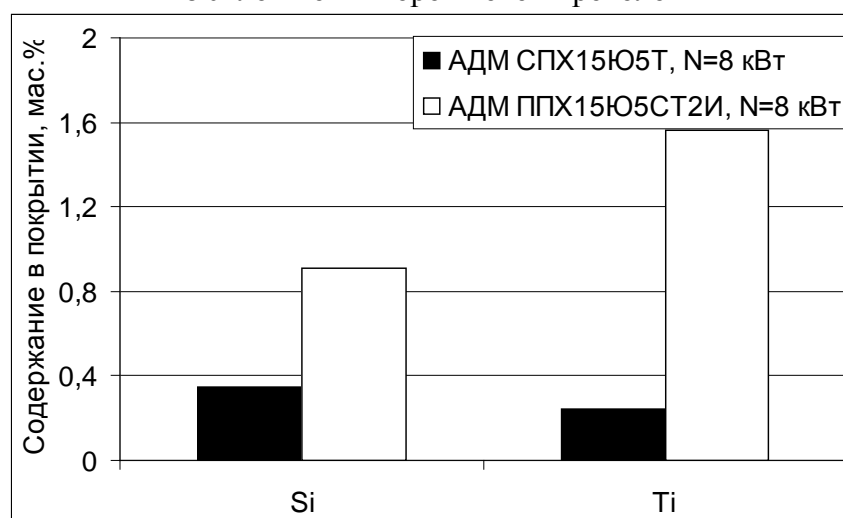


Рисунок 5 – Содержание кремния и титана в покрытиях из сплошной и порошковой проволоки

Нейросетевая модель использовалась для оптимизации режимов АДМ и системы легирования ПП методом симплекс поиска (Недлера-Мида) по критерию минимального окисления покрытия в процессе его напыления. Указанный критерий оптимизации характеризует запас неокисленных легирующих элементов жаростойкого покрытия, способных к формированию защитных оксидных пленок.

По результатам симплекс поиска степень окисления покрытия  $R$  принимает минимальное (оптимизированное) значение равное 2,10 (Таблица 2).

Адекватность применения разработанной НСМ для области прогнозирования степени окисления и содержания легирующих элементов в АДМ-покрытиях из ПП оценивали с помощью элементного анализа покрытий, отделенных после металлизации на графитовые пластины 55x27x3 мм. Анализ выполнялся с использованием фотоколориметра КФК-2, анализатора углерода АН-7529, атомно-адсорбционного спектрофотометра Квант-2А, анализатора кислорода ON-900.

Таблица 2 – Результаты оптимизации методом симплекс поиска

Мощность дуги $N$ , кВт		7,5
Давление пропана $P_{сзн8}$ , МПа		0,41
Тип проволоки		ПП
Содержание легирующих элементов в проволоке, мас. %	Si	1,37
	Ti	2,73
	Y	0,53

Валидация НСМ показывает (Таблица 3), что погрешность расчета по содержанию кислорода и легирующих элементов в покрытии составляет не более 8%, следовательно, разработанная НСМ адекватна в области прогнозирования степени окисления и состава АДМ-покрытий из ПП.

Таблица 3 – Содержание легирующих элементов и кислорода в АДМ -покрытии из ППХ15Ю5СТ2И

Содержание элементов, мас. %*	Cr	Al	Si	Ti	Y	O
Фактическое содержание в покрытии	15,84	4,68	1,02	1,81	0,29	2,19
Расчетное по НСМ после оптимизации	16,54	5,04	0,96	1,68	0,31	2,10

\*При давлении пропана 0,41 МПа и мощности дуги 7,5 кВт

В третьей главе исследовали зависимость структуры, физико-механических и служебных свойств покрытий из усовершенствованных на основе НСМ ПП от степени их окисления. Для исследования зависимости структуры, физико-механических и служебных свойств металлизационных покрытий от степени их окисления были изготовлены ПП, химический состав которых соответствует оптимальному, полученному по расчетам согласно разработанной НСМ.

Покрытия толщиной 0,4 мм наносили после струйно-абразивной обработки (САО) с помощью аппарата активированной дуговой металлизации АДМ-10 на оптимизированных по НСМ режимах: мощность дуги 7,5 кВт (ток - 250 А, напряжение - 30 В), дистанция напыления - 100 мм, давление воздуха и пропана, соответственно 0,42 и 0,41 МПа, скорость перемещения пистолета относительно напыляемой поверхности 0,1 м/с.

Для исследования структуры, фазового состава и выполнения микрохимического анализа использовали образцы покрытий, напыленные на пластины 20х20х1,5мм из стали 20. Из указанных образцов готовили поперечные металлографические шлифы с использованием пасты ГОИ № 2 и алмазной пасты НОМ 60/40 на полировальном станке Laborol. Для травления шлифов использовали трехпроцентный раствор азотной кислоты в спирте.

Фазовый состав покрытий определяли на рентгеновском дифрактометре SHIMADZU XRD-7000 в  $\text{Cr-K}\alpha$  излучении. Структуру и микрохимический состав покрытий изучали на сканирующем электронном микроскопе VEGA II XMU с волнодисперсионным INCA Wave 700 и энергодисперсионным INCA Energy 450XT микроанализаторами.

Открытую пористость определяли на образцах покрытий, напыленных на пластины 20х20х1,5мм из стали 20 методом гидростатического взвешивания по ГОСТ 9.304. Для сравнения пористость покрытий определяли металлографическим методом на поперечных шлифах с помощью программно-аппаратного комплекса «SIAMS 700» в соответствии с ASTM E2109 - 01. Адгезионную прочность покрытий определяли по методике конического штифта с помощью машины Instron 3382.

Жаростойкость образцов покрытий определяли согласно ГОСТ 9.312. Для этого на пластины 30х20х3±0,1 мм из стали 12Х1МФ наносили гальваническое никелевое покрытие толщиной 10 мкм. Никель удалялся САО со стороны пластины 30х20 мм, на которую затем наносили ДМ-покрытие. Образцы с ДМ-покрытием и без него выдерживали в течение 100 ч в печи ПВК-1,4-25 на воздухе при температуре 700 °С. Через 100 часов выдержки в печи

проводили осмотр внешнего вида образцов и определяли изменение их массы. Жаростойкость образцов покрытий характеризовали как величину обратную удельному изменению их массы в результате выдержки.

Метод гидростатического взвешивания позволяет определить лишь открытую пористость покрытий, тогда как металлографический метод - как открытую, так и закрытую пористости, что обуславливает разницу между полученными результатами до 30% (Таблица 4). При этом результаты по обоим методам показывают, что для покрытия из ППХ15Ю5СТ2И пористость ниже.

Таблица 4 – Результаты определения пористости покрытий

Марка проволоки	Пористость покрытия, %	
	Метод гидростатического взвешивания	Металлографический метод
ППХ15Ю5СТ	2,64	3,5
ППХ15Ю5СТ2И	2,17	3,0

Значения адгезионной прочности покрытий из ППХ15Ю5СТ сопоставимы с данными для покрытий из проволок аналогичного назначения, в то время как значения адгезионной прочности покрытий из ППХ15Ю5СТ2И выше, чем у аналога на 27% (Таблица 5). Хотя методики измерения адгезионной прочности в наших исследованиях и для аналогов различаются, приведенные результаты позволяют сделать заключение о высокой адгезионной прочности покрытий.

Таблица 5 – Результаты определения адгезионной прочности покрытий

Марка проволоки	ППХ15Ю5СТ (УИС)	ППХ15Ю5СТ2И (УИС)	PMet 731 (Polymet)	TAFALOY Alcro (TAFA)
Адгезионная прочность, МПа	44	74	43	54

Для покрытия из проволоки, содержащей иттрий, адгезионная прочность в 1,8 раза выше. Адгезионная прочность растет с увеличением температуры в контакте частица-подложка, что имело место в нашем случае, когда рост температуры скорее всего обусловлен меньшей степенью окисления частиц, что, в свою очередь, приводит к улучшению условий теплообмена при контакте на границе «частица подложка».

Отличия по пористости и адгезионной прочности покрытий из ППХ15Ю5СТ и ППХ15Ю5СТ2И обусловлены легированием последней иттрием, обладающим большим сродством к кислороду, что способствует снижению степени окисления частиц расплавленного материала и улучшению условий взаимодействия в контакте «частица-подложка».

В поверхностном слое покрытий из ППХ15Ю5СТ и ППХ15Ю5СТ2И после испытаний на жаростойкость наблюдается изменение структуры, с перераспределением легирующих элементов в покрытии с уменьшением содержания железа и хрома и увеличением содержания кислорода, и алюминия в данной зоне покрытий, что указывает на наличие на поверхности оксидных фаз содержащих алюминий (Рисунок 6).

Из представленных рентгенограмм следует, что на поверхности покрытий присутствуют твердый раствор на основе  $\alpha$ -железа, гематит  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и двойные оксиды типа шпинелей  $\text{FeAl}_2\text{O}_4$ . Интенсивность пиков оксидов железа для покрытий из ППХ15Ю5СТ2И ниже, что позволяет сделать предположение о лучших защитных свойствах покрытия из ПП с иттрием (Рисунок 7).

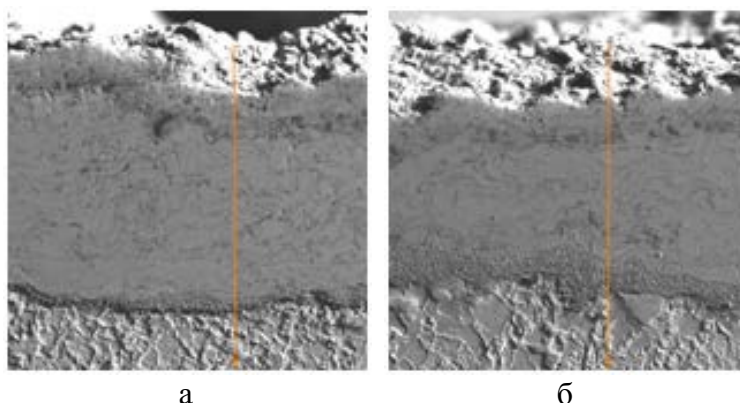


Рисунок 6 – Микроструктура поперечного сечения покрытий после испытаний на жаростойкость: а - ППХ15Ю5СТ, б - ППХ15Ю5СТ2И, x200

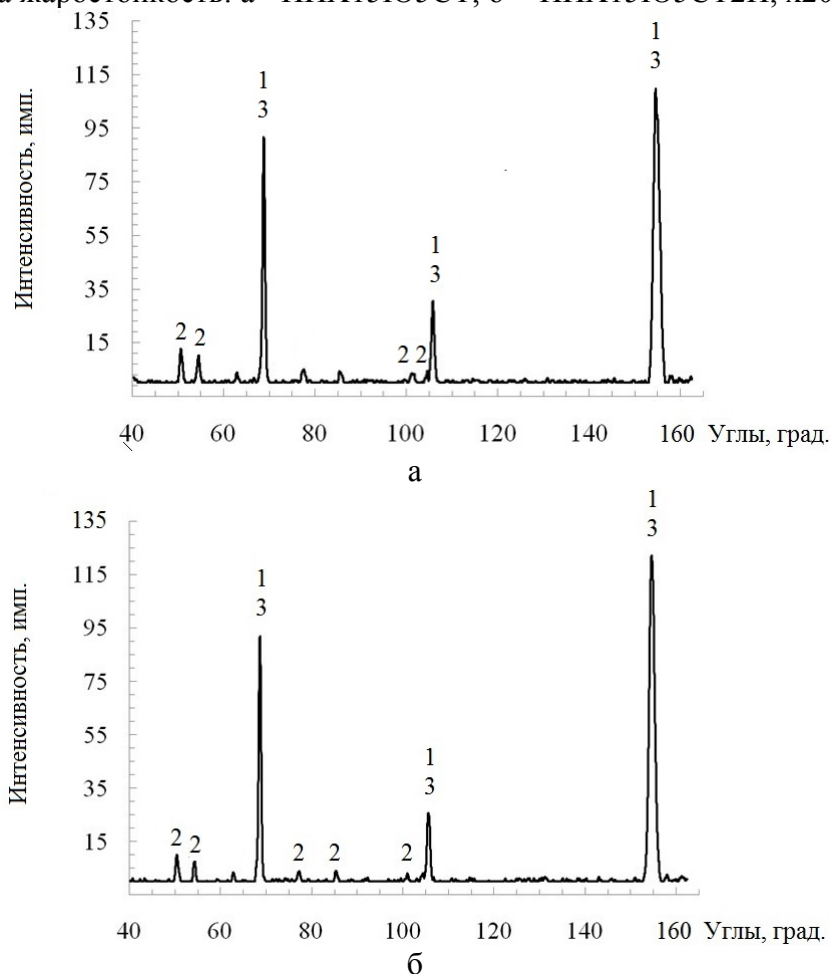
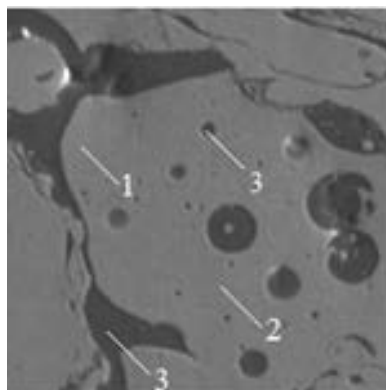


Рисунок 7 – Рентгенограммы поверхности покрытий после испытаний на жаростойкость: а - ППХ15Ю5СТ, б - ППХ15Ю5СТ2И, 1  $\alpha$ -Fe, 2  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 3  $\text{FeAl}_2\text{O}_4$

Исследование микрохимического состава покрытий после испытаний на жаростойкость показало, что отдельные частицы с размерами (1-10)  $\mu\text{m}$  содержат повышенное количество Ti: в покрытиях из ППХ15Ю5СТ в частицах фазы вида  $\text{Al}_2\text{O}_3$  порядка 4 мас.%, в покрытиях из ППХ15Ю5СТ2И в частицах фазы вида  $(\text{Al},\text{Y})_2\text{O}_3$  порядка 4 мас.%, а в фазах вида  $(\text{Al},\text{Ti},\text{Y})_2\text{O}_3$  порядка 8 мас.%. Указанные частицы расположены по границам зерен покрытий и в оксидной пленке  $\text{Al}_2\text{O}_3$  для покрытия из проволоки ППХ15Ю5СТ,  $(\text{Al},\text{Y})_2\text{O}_3$  для покрытия из проволоки ППХ15Ю5СТ2И. Предположительно они соответствуют карбиду TiC, как термодинамически более вероятному соединению из

возможных в покрытии и демонстрируют повышенное в несколько раз содержание Al и O, при сниженном в несколько раз содержании Cr и Fe в сравнении со средними значениями для покрытия (Рисунок 8 и 9).



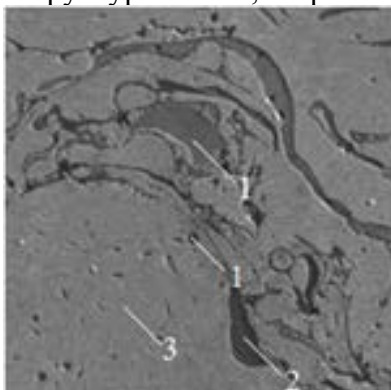
а

	Химический состав, мас. %										Фаза
	C	O	Al	Si	P	S	Ti	Cr	Fe	Y	
1	1.36		1.30	1.02	0.00	0.07	0.68	17.17	78.39	-	$\alpha$ -фаза Fe
2	1.53		1.13	1.00	0.00	0.00	0.67	16.91	78.74	-	$\alpha$ -фаза Fe
3	1.74	38.94	51.28	0.04	0.00	0.00	4.11	2.25	1.64	-	$\text{Al}_2\text{O}_3$ , TiC

б

Рисунок 8 – Микрохимический состав поперечного сечения покрытия ППХ15Ю5СТ после испытаний на жаростойкость:

а - спектры микроструктуры x1000; б - расшифровка спектров



а

	Химический состав, мас. %										Фаза
	C	O	Al	Si	P	S	Ti	Cr	Fe	Y	
1	1.83	29.91	23.92	0.86	0.11	0.05	8.04	3.82	2.70	28.78	$(\text{Al}, \text{Y})_2\text{O}_3$ , TiC
2	1.38	36.12	41.47	0.38	0.00	0.05	4.22	1.88	2.58	11.91	$(\text{Al}, \text{Y})_2\text{O}_3$
3	1.01	-	0.11	1.09	0.00	0.02	0.84	17.31	79.62	0.00	$\alpha$ -фаза Fe

б

Рисунок 9 – Микрохимический состав поперечного сечения покрытия ППХ15Ю5СТ2И после испытаний на жаростойкость:

а - спектры микроструктуры x1000; б - расшифровка спектров

Удельное изменение массы образцов покрытий из ППХ15Ю5СТ и ППХ15Ю5СТ2И после испытаний на жаростойкость составило 0,8-0,6 г/(м<sup>2</sup>·ч), что существенно ниже аналогичных значений для перлитных сталей и мартенситно-ферритных сталей 12Х1МФ ГОСТ 20072 и 1Х12В2МФ ТУ14-3Р-55 и сопоставимо со значениями для аустенитных сталей 12Х18Н12Т и 20Х23Н18 ГОСТ 5632, широко используемых в котлостроении (Таблица 6).

Таблица 6 – Показатели жаростойкости котельных сталей

Марка стали	Класс стали	Удельное изменение массы сталей после выдержки при 700 °С на воздухе, г/(м <sup>2</sup> ·ч)
12Х1МФ ГОСТ 20072	Феррито-перлитная сталь	80
1Х12В2МФ ТУ14-ЗР-55	Мартенсито-ферритная сталь	6
12Х18Н12Т ГОСТ 5632	Аустенитная сталь	0,4
20Х23Н18 ГОСТ 5632		0,1

Для хромоалюминиевых сплавов за счет легирования кремнием и титаном предотвращается формирование железохромистых карбидов  $(\text{Fe,Cr})_7\text{C}_3$  и нитридов алюминия  $\text{AlN}$ , являющихся инициаторами ЛВК. Из приведенных результатов видно, что для покрытий наблюдается аналогичный эффект. В отсутствие указанных неблагоприятных структурных составляющих на поверхности сплавов и покрытий, при нагреве, формируется, пленка двойных оксидов типа шпинелей  $\text{FeAl}_2\text{O}_4$ , благодаря чему обеспечивается высокий уровень их жаростойкости.

Следует отметить, что для покрытий указанный эффект достигается при введении в состав шихты ПП базовой системы легирования Fe-Cr-Al большего количества титана и кремния, в сравнении со стандартным хромоалюминиевым сплавом Х15Ю5 по ГОСТ 10994, в 4,3 и 1,9 раза соответственно.

**В четвертой главе** разрабатывали технологические основы производства и применения при нанесении жаростойких покрытий ПП системы легирования Fe-Cr-Al-Ti-Si-Y с высоким коэффициентом заполнения и варьируемым составом шихтовых материалов.

Расчет состава шихты ПП производили по методике Кулишенко Б.А. и Табатчикова А.С. ПП с расчетными параметрами ленты и использованными компонентами шихты позволила обеспечить заданный химический состав покрытия при напылении без добавления железного порошка.

При расчете маршрута волочения ПП сравнивали два варианта: стандартный, с постоянным единичным обжатием на переделе 10%, и специальный, с варьируемым единичным обжатием - на первых протяжках 25 и 15%, на последующих - 10%, согласно рекомендациям Кочевой Г.А., последний обеспечил снижение количества протяжек на 30%.

Контроль качества ПП включал проверку качества поверхности, диаметра, коэффициента заполнения и однородности шихты проволоки, внутреннего и внешнего диаметра мотков.

Сравнение фактического и расчетного коэффициента заполнения ПП, показало, что они отличаются не более чем на 5%, что показывает высокую стабильность состава шихты.

Однородность шихты ПП контролировали путем определения угла естественного откоса и коэффициент сыпучести. Установлено, что шихты с грануляцией компонентов не более 200 мкм меньше угол естественного откоса и больше сыпучесть, что позволило обеспечить ее однородность по химическому и гранулометрическому составам и повысить качество покрытий. Контроль качества металлизационных покрытий из ПП включал в себя оценку их внешнего вида, определение толщины, прочности сцепления покрытия с основным металлом, пористости и жаростойкости.

На основе указанных рекомендаций разработали технические условия ТУ 1274-003-44134150-14 на ПП для нанесения жаростойких покрытий.

Разработанные ПП применяли при защите от коррозии труб змеевиков для экономайзеров котлов ТЭС. Для указанных узлов выполняли нанесение покрытий из разработанной ПП на оптимизированных по НСМ режимах. Опытная партия узлов передана на ТЭС и проходит в настоящее время эксплуатационные испытания.

### Общие выводы по работе

1. На основе разработанной нейросетевой модели процесса окисления ПП при их распылении ДМ решена как прямая задача - определен состав покрытия с учетом выгорания легирующих элементов, так и обратная - определена необходимая система легирования порошковых проволок и технологические параметры процесса дуговой металлизации, обеспечивающие минимальное окисление покрытия при напылении. Для характерных областей степени окисления и состава покрытий, нанесенных активированной дуговой металлизацией из порошковых проволок отклонение результатов расчетов по разработанной нейросетевой модели от экспериментальных данных не превышает 8 %
2. Результаты моделирования показывают, что применительно к металлизационным покрытиям из проволок базовой системы легирования Fe-Cr-Al, как сплошных, так и порошковых, происходит снижение степени окисления покрытия в 2,7 раза при уменьшении парциального давления кислорода на срезе сопла в 6 раз. Такое снижение последнего параметра можно получить при использовании активированной дуговой металлизации.
3. На основе анализа результатов расчета при моделировании распространения тепла на торце сплошной и порошковой проволок при металлизации предложено, что для сплошной и порошковой проволоки механизмы повышения степени окисления при росте мощности дуги различны. В случае сплошной проволоки происходит повышение температуры расплавленного металла и увеличение растворимости в нем кислорода, в то время как в случае порошковой - повышение скорости плавления оболочки и выдувание шихты в нерасплавленном виде из зоны горения дуги, что приводит неполному протеканию реакций раскисления. Установлено, что для покрытий из проволок базовой системы легирования Fe-Cr-Al, нанесенных на одинаковых режимах степень окисления покрытия ниже, а содержание легирующих выше в случае использования порошковой проволоки, что вероятно, обусловлено меньшей температурой металла на ее торце.
4. Обосновано, что критерием, отражающим максимальную жаростойкость покрытий, может быть минимальное окисление покрытия при напылении. По этому критерию оптимизирована система легирования порошковой проволоки Fe-Cr-Al-Si-Ti-Y.
5. Установлено, что введение иттрия порядка 0,5 мас. % в состав шихты порошковой проволоки базовой системы легирования Fe-Cr-Al приводит к снижению пористости металлизационных покрытий на 14...18%, в зависимости от метода определения, и увеличению их адгезионной прочности в среднем на 40%. Отличия по пористости и адгезионной прочности покрытий обусловлены большим сродством иттрия к кислороду, что способствует снижению степени окисления частиц распыляемого материала и улучшению условий взаимодействия в контакте «частица-подложка».
6. Показано, что для покрытий базовой системы легирования Fe-Cr-Al, введение титана и кремния значительно замедлить процессы формирования железохромистых карбидов  $(Fe,Cr)_7C_3$  и нитридов алюминия AlN и протекание локальной высокотемпературной коррозии, аналогично Fe-Cr-Al сплавам. Для покрытий указанный эффект достигается при введении в состав шихты порошковой проволоки повышенного количества титана и кремния, соответственно в 4,3 и 1,9 раза в сравнении со сплошной проволокой, что связано с условиями их формирования при дуговой металлизации.
7. Жаростойкость покрытий из порошковой проволоки, легированной кремнием, титаном и иттрием, одного уровня с аустенитными сталями, такими как 12X18H12T и 20X23H18 и на порядок выше в сравнении с феррито-перлитными и мартенситно-ферритными сталями, такими как 12X1МФ и 1X12В2МФ, широко используемыми в котлостроении. Это обусловлено формированием на поверхности покрытий пленки двойных оксидов типа шпинелей  $FeAl_2O_4$ .
8. Разработана технология изготовления порошковой проволоки системы легирования Fe-Cr-Al-Ti-Si-Y с высоким коэффициентом заполнения из различных шихтовых материалов, позволяющая обеспечить заданный химический состав напыленного



покрытия без добавления в шихту железного порошка, добиться снижения количества протяжек, обеспечить однородность шихты по химическому составу и исключить брак в виде дефектов покрытий при напылении. Технология позволяет обеспечить отклонение от заданного значения коэффициента заполнения не более  $\pm 5\%$ .

9. Разработаны технические условия, устанавливающие технические требования, которым должна удовлетворять порошковая проволока и наносимые из нее металлизационные покрытия.

10. Разработана технология нанесения жаростойких покрытий из порошковой проволоки на трубы змеевиков экономайзеров котлов тепловых электростанций, по которой изготовлена опытная партия узлов. В настоящее время узлы проходят эксплуатационные испытания.

### **Основные публикации по теме диссертации**

#### **- статьи в рецензируемых научных журналах, определенных ВАК:**

1. Невежин С.В. Сравнение трибологических характеристик баббитовых покрытий, полученных активированной дуговой металлизацией и альтернативными методами / Ю.С. Коробов, М.А. Филиппов, Л.В. Гоголев, В.В. Илюшин, Б.А. Потехин, С.В. Невежин // Сварка и диагностика. №1, 2012. С. 36-39 (0,17 п.л./0,03 п.л.).

2. Невежин С.В. Влияние технологии получения на трибологические характеристики баббитовых покрытий / Ю.С. Коробов, М.А. Филиппов, Л.В. Гоголев, В.В. Илюшин, Б.А. Потехин, С.В. Невежин // Трение и износ. Т. 33, №3, 2012. С. 243-248 (0,25 п.л./0,04 п.л.).

3. Nevezhin S.V. Effect of production methods on tribological characteristics of babbitt coatings / Yu.S. Korobov, M.A. Filippov, S.V. Nevezhin, V.V. Ilushin, B.A. Potechin, L.V. Gogolev Effect of production methods on tribological characteristics of babbitt coatings // Journal of friction and wear. p3, №33, 2012. pp. 190-194 (0,21 п.л./0,03 п.л.).

4. Невежин С.В. Сравнение баббитовых покрытий, полученных активированной дуговой металлизацией и другими способами / Ю.С. Коробов, М.А. Филиппов, Л.В. Гоголев, В.В. Илюшин, Б.А. Потехин, С.В. Невежин // Тяжелое машиностроение. № 1, 2013. С. 15-19 (0,21 п.л./0,04 п.л.).

5. Невежин С.В. Порошковые проволоки Fe-Cr-Al для дуговой металлизации жаростойких покрытий / Ю.С. Коробов, М.А. Филиппов, В.А. Хотинов, С.А. Балин, С.В. Невежин // Сварка и диагностика. №3, 2014. С. 61-64 (0,17 п.л./0,03 п.л.).

6. Невежин С.В. Разработка порошковых проволок для дуговой металлизации жаростойких покрытий на основе нейросетевого моделирования / Ю.С. Коробов, С.В. Невежин, В.С. Верхорубов, Г.А. Ример // Сварка и диагностика. №5, 2014. С. 20-25 (0,25 п.л./0,05 п.л.).

#### **- другие публикации:**

1. Невежин С.В. Жаростойкие металлизационные покрытия для защиты оборудования переработки техногенных образований от высокотемпературной коррозии / Ю.С. Коробов, М.А. Филиппов, М.С. Карабаналов, С.В. Невежин // Черная металлургия. Вып. 10, 1354, 2012. С. 64-69 (0,25 п.л./0,06 п.л.).

2. Невежин С.В. Разработка порошковых проволок для получения покрытий, стойких к износу и газовой коррозии / Ю.С. Коробов, М.А. Филиппов, В.И. Шумяков, С.В. Невежин // Экспозиция МашМетСварка. №1, 2012. С. 19-20 (0,08 п.л./0,02 п.л.).

3. Невежин С.В. Разработка порошковых проволок для получения покрытий, стойких к изнашиванию и газовой коррозии / Ю.С. Коробов, М.А. Филиппов, В.И. Шумяков, С.В. Невежин // Сварщик в России. №5, 2012. С. 14-16 (0,13 п.л./0,03 п.л.).